

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(A utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction.)

2.093.176

(21) N° d'enregistrement national :  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

70.20514

## (15) BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 4 juin 1970, à 14 h 12 mn.  
Date de la décision de délivrance..... 3 janvier 1972.  
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 4 du 28-1-1972.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) .. C 01 b 33/00//B 01 d 15/00; B 01 j 11/00.

(71) Déposant : Société dite : PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-GOBAIN, résidant  
en France.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Georges Bouchet, 67, boulevard du Château, 92-Neuilly-sur-Seine.

(54) Corps de gels silicieux à grands pores.

(72) Invention de : Madeleine Le Page.

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

L'invention concerne des corps de gels siliceux à grands pores, de gammes de porosité et de volumes poreux diversifiés, obtenus par traitement en autoclave en milieu à réaction ammoniaque d'hydrogels siliceux séchés.

5 Il est bien connu que les corps de gels de silice ou constitués principalement de gels de silice trouvent beaucoup d'applications dans différents domaines tels que l'adsorption, la chromatographie et la catalyse.

Ces corps doivent évidemment présenter de façon générale des 10 propriétés mécaniques de résistance à l'abrasion et à l'écrasement qui sont indispensables en vue d'un quelconque de leurs emplois, mais aussi des caractéristiques poreuses particulières suivant tel ou tel emploi précis envisagé.

Aussi a-t-il été recherché depuis longtemps des procédés conduisant à une évolution des caractéristiques poreuses des gels siliceux et permettant notamment d'obtenir des pores de plus grandes dimensions que ceux des gels fraîchement préparés.

Par ailleurs, on sait qu'en pratique courante, les silicates alcalins et principalement les silicates de soude sont à l'origine 20 de la plupart des gels siliceux utilisés industriellement, ceci pour d'évidentes raisons d'ordre économique. De façon générale ces gels siliceux sont obtenus par séchage des hydrogels à forte teneur en eau résultant de l'acidification sous certaines conditions de solutions de silicates alcalins, avec comme conséquence que les 25 gels obtenus sont fortement chargés des sels alcalins correspondant aux acides utilisés et peuvent de plus présenter une certaine alcalinité résiduelle résultant d'une neutralisation incomplète de ces silicates alcalins. Ces gels, principalement suivant les conditions de précipitation et de lavage des hydrogels, possèdent 30 des surfaces spécifiques variables et des volumes poreux également variables.

La demanderesse, dans les précédents brevets français, n° I 473 240 et I 482 867, a indiqué que par calcination à des températures pouvant s'échelonner de 400°C à 1200°C de gels de 35 silice contenant des quantités bien précises de sels alcalins et d'alcalinité résiduelle, il était possible d'obtenir des gels possédant des porosités en pores de dimensions variables bien reproductibles allant jusqu'à plusieurs milliers d'angstroms, alors que les gels initiaux simplement séchés sous des conditions ménagées ont des surfaces spécifiques de l'ordre de plusieurs centaines 40

de  $\text{m}^2/\text{g}$ , auxquelles par conséquent correspondent des porosités en pores très fins.

Cependant l'emploi de gels de silice obtenus par de tels procédés peut, dans certains cas, comporter des inconvénients par suite de la présence des composés de métaux alcalins ayant permis l'évolution poreuse de ces gels, composés qu'il est très difficile d'éliminer alors par les traitements de lavage classiques ; par ailleurs, les gels de silice ainsi obtenus et ayant une porosité en pores de grandes dimensions montrent de plus, pour les températures de calcination les plus élevées, une évolution vers des formes cristallines de la silice qui peuvent ne pas être souhaitées dans certaines applications, et également une diminution sensible du volume poreux initial.

Sont également connus les effets généraux du traitement par l'ammoniaque de gels siliceux calcinés qui évoluent alors vers une porosité à grands pores ou ceux du traitement par l'ammoniaque d'hydrogels siliceux fraîchement préparés qui entraîne une contraction rapide de ces hydrogels par élimination de l'eau, et l'augmentation des dimensions des pores.

Cependant, certaines des diverses modalités des procédés antérieurement décrits ne conduisent pas à coup sûr aux résultats annoncés, ceci étant particulièrement vrai en ce qui concerne le traitement d'hydrogels fraîchement préparés, dont la texture est très fragile et en un état d'évolution rapide ; d'autre part, en ce qui concerne le traitement ammoniacal de gels calcinés, les produits obtenus ne peuvent voir leur texture suffisamment modifiée par ce traitement par suite d'une évolution préalable trop prononcée de cette même texture causée par la calcination.

La demanderesse a maintenant trouvé qu'il est possible de conférer à des corps de gels siliceux obtenus par lavage et séchage d'hydrogels, des gammes très diverses de porosité en pores de grandes dimensions par traitement sous pression en autoclave, en présence d'un milieu aqueux à réaction ammoniacale, soit en phase vapeur, soit en phase liquide, sans entraîner leur destruction et permettant d'obtenir un agrandissement du diamètre moyen des pores, tout en conservant le volume poreux initial, ceci à condition que les diamètres moyens des pores des corps de gels siliceux traités soient supérieurs à environ  $40 \text{ \AA}$ . Ces gammes très diversifiées de porosité sont plus particulièrement intéressantes pour les applications chromatographiques, et de plus la grande pu-

reté possible de ces corps de gels siliceux résultant de lavages initiaux pouvant être poussés est souvent un avantage appréciable.

Le séchage des hydrogels siliceux, afin d'en obtenir les gels destinés à une évolution en autoclave en présence d'un milieu à réaction ammoniacale, est en effet pratiquement obligatoire, car contrairement à ce qui a été précédemment proposé, le traitement sous pression en milieu à réaction ammoniacale d'hydrogels tels qu'ils sont obtenus par les divers procédés à partir de silicates en milieux aqueux, conduit le plus souvent à leur destruction. En pratique, ce séchage des hydrogels peut être effectué à assez basse température, tel qu'il est pratiqué souvent industriellement, et dans ces conditions, l'évolution ultérieure des gels ainsi obtenus est la plus prononcée ; toutefois, le séchage des hydrogels à des températures de l'ordre de 400 à 500°C est sans inconvénient grave si ce n'est d'obtenir pour la limite supérieure de température indiquée, une répartition poreuse en grands pores quelque peu différente de celle obtenue à partir des hydrogels séchés à plus basse température.

Il se trouve que des séchages effectués à diverses températures jusqu'aux limites indiquées précédemment donnent des résultats très peu différents les uns des autres en ce qui concerne le diamètre moyen des pores et le volume poreux des produits secs obtenus ; cependant, le traitement ultérieur de ces produits secs en milieu à réaction ammoniacale sous pression révèle par les résultats obtenus une certaine évolution progressive de leur organisation en fonction de cette température de séchage, laquelle évolution devient de plus en plus rapide à mesure que la température de ce séchage s'élève. Ce séchage, pour des températures supérieures à celles indiquées, devient en fait alors une calcination qui entraîne une diminution importante des surfaces spécifiques. Il est possible toutefois de remarquer que, si l'on chauffe progressivement des hydrogels siliceux à des températures croissantes, la perte en eau n'est pas linéaire en fonction de la température : l'eau adsorbée est éliminée rapidement par un séchage à basse température, ensuite l'eau restante, qui correspond à l'eau réellement liée aux gels secs ainsi obtenus, n'est éliminée d'abord que lentement à mesure que la température s'élève, puis cette élimination passe par un maximum de vitesse, ce maximum se plaçant sensiblement dans l'intervalle de 400°C à 500°C indiqué précédemment comme étant la limite qui peut être considérée comme étant celle

d'un séchage.

Les pressions utilisées dans le traitement des corps de gels siliceux effectués selon l'invention peuvent être relativement basses ; toutefois, l'évolution de ces corps en milieu à réaction ammoniacale est d'autant plus rapide que la pression est plus élevée. En pratique, une pression de quelques dizaines de bars est suffisante bien qu'on puisse dépasser des pressions de l'ordre de 50 bars sans autre inconvénient que l'emploi d'appareillages moins économiques.

10 La concentration du milieu aqueux à réaction ammoniacale a un effet évidemment capital sur l'importance et la rapidité des résultats obtenus ; cependant, une concentration supérieure à 100 g/litre de produit à réaction ammoniacale dans ce milieu n'apporte plus beaucoup de modifications dans la rapidité du processus évolutif.

15 La durée des traitements des corps de gels siliceux doit être suffisante pour que la température soit sensiblement égale en tous les points d'une masse donnée de ces corps ; en pratique des durées de quelques heures sont suffisantes pour des masses d'importance industrielle.

20 Enfin les traitements suivant l'invention peuvent être effectués en phase vapeur ou en phase liquide ; toutefois, il est souvent préféré d'opérer en phase vapeur, les propriétés concernant la porosité d'échantillons prélevés en différents points de quantités importantes ainsi traitées étant moins dispersées ; cependant, le 25 traitement en phase liquide donne des répartitions poreuses plus étalées qui peuvent être recherchées pour certaines applications.

Il va de soi que les différents paramètres précédemment énoncés sont à considérer ensemble et que la fixation des conditions opératoires et le choix des caractéristiques des corps de gels siliceux de départ doit se faire en vue de tel ou tel résultat pré-déterminé à atteindre. C'est ainsi, puisque les traitements effectués suivant l'invention ne modifient pratiquement que faiblement les volumes poreux initiaux des corps de gels siliceux, que le choix du mode de fabrication de ces corps doit être effectué de 35 façon à ce qu'ils aient sensiblement les mêmes volumes poreux que ceux à obtenir dans les produits terminés, les autres paramètres permettant d'obtenir les diverses répartitions poreuses.

On donne dans ce qui suit à titre illustratif un certain nombre d'exemples portant sur l'évolution en autoclave et en milieu 40 ammoniacal de billes de gels de silice obtenues par coagulation de

sols dans un liquide non miscible à l'eau et un exemple portant sur des extrudés. Il va de soi que les autres formes de corps de gels siliceux, si leurs propriétés initiales sont identiques à celles de ces billes ou extrudés donnent des résultats identiques ; 5 ces autres formes, par exemple, peuvent être des fragments obtenus par concassage de gels pris en masse ou des agglomérés obtenus par compression.

Exemple I

Cet exemple a pour but de montrer que le séchage initial des 10 corps de gels siliceux doit être effectué à température assez basse pour ne pas compromettre leurs possibilités d'évolution en autoclave en milieu à réaction ammoniacale, vers des porosités constituées de pores de grandes dimensions.

Des billes d'hydrogel de silice obtenues à partir de silicate 15 de soude sont lavées de façon que leur teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  restant ne dépasse pas 0,02 % en poids par rapport à la silice. Ces billes, une fois séchées à basse température aux environs de  $100^\circ\text{C}$ , ont un diamètre moyen de 100 à  $200\text{ }\mu$ , un volume poreux de  $1,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ , le diamètre moyen des pores étant de 120 angströms.

20 On séche de plus trois autres échantillons de ces mêmes billes d'hydrogel à  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  puis les quatre échantillons ainsi obtenus sont traités en phase vapeur pendant 3 heures à une pression de 40 bars en autoclave, le liquide étant une solution aqueuse d'ammoniac à 25 g/l.

25 Le tableau I suivant mentionne les caractéristiques mesurées sur les produits ainsi obtenus. Ces caractéristiques sont le volume poreux  $V$  le diamètre moyen  $\varnothing_M$  des pores et la répartition des pores

Tableau I

30	Température séchage en $^\circ\text{C}$	$V$ $\text{cm}^3/\text{g}$	Répartition des pores	
			$\varnothing_M$ $\text{\AA}$	en $\text{\AA}$
	100	1,0	850	600 à 1200
	400	1,0	700	450 à 1100
35	600	1,0	410	300 à 700
	800	1,0	420	300 à 700

Ce tableau montre bien que le diamètre des pores obtenus est d'autant plus grand que la température de séchage du gel est basse et qu'au-delà de  $400^\circ\text{C}$  il est plus difficile d'obtenir l'agrandissement des dimensions des pores ; il est à noter par ailleurs que

le volume poreux ne change pratiquement pas.

Exemple 2

Cet exemple concerne un traitement en autoclave en phase vapeur sous une pression de 10 bars pendant 3 heures, le liquide de l'autoclave étant une solution d'ammoniac à 5 g/litre. Ce traitement est effectué sur des billes de gel de silice de 40 à 350  $\mu$  de diamètre obtenues par séchage de billes d'hydrogel et qui ont un volume poreux de 0,7 cm<sup>3</sup>/g et un diamètre moyen de pores de 60 angströms ; les résultats obtenus après l'autoclavage pour des séchages à différentes températures de ces billes sont résumés dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2

	Température de séchage en °C	V cm <sup>3</sup> /g	$\varnothing_m$ Å	Répartition des pores en Å
15	150	0,7	440	300 à 700
	400	0,7	400	250 à 650
	600	0,7	360	200 à 600
	800	0,7	350	200 à 600

Cet exemple montre également l'évolution plus facile des gels séchés aux basses températures vers une porosité constituée de grands pores.

Exemple 3

Cet exemple a pour but de montrer l'action de quantités croissantes d'ammoniac dans l'eau de l'autoclave. Les essais portent sur les mêmes billes de gel de silice que celles mentionnées dans l'exemple 1 et séchées à 100°C. Différents échantillons de ces billes sont traités en autoclave, pendant 3 heures à une pression de 10 bars, l'eau ayant différentes teneurs en NH<sub>3</sub>. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 3 suivant.

Tableau 3

Teneur en NH <sub>3</sub> de l'eau de l'autoclave g/l	Volume poreux V cm <sup>3</sup> /g	Ø <sub>M</sub> Å	Répartition des pores en Å
5	0,06	1,06	130
	0,25	1,00	360
	0,50	1,05	500
	1,0	1,02	520
	2,5	1,05	600
10	5	1,00	700
	10	1,05	800
	25	1,02	820
	60	1,01	800
	95	1,01	840

15 Ces résultats montrent bien qu'au-delà d'une certaine teneur en ammoniac de l'eau de l'autoclave, un accroissement de cette teneur n'a plus qu'un effet réduit, 100 g/litre pouvant être considéré comme une limite qu'il est inutile de dépasser.

Exemple 4

20 Dans cet exemple l'ammoniac a été remplacé par deux autres corps à réaction ammoniacale qui sont l'éthylamine et l'éthylène-diamine et employés aux concentrations de 50 et 100 g/l. Les mêmes billes ont été utilisées séchées à 100°C que celles des exemples 1 et 3 ; les essais sont effectués 3 heures à 10 bars. Les résultats sont consignés dans le tableau 4 suivant :

Tableau 4

Teneur en amine de l'eau de l'autoclave g/l	V cm <sup>3</sup> /g	Ø <sub>M</sub> Å	Répartition des pores en Å
30 Ethylamine	50	700	400 à 1400
	100	750	400 à 2000

35 Les résultats montrent une analogie avec ceux obtenus avec l'ammoniac.

Exemple 5

Cet exemple concerne un traitement en autoclave en milieu liquide ammoniacal. Deux concentrations sont utilisées : 0,25 et 25 g de NH<sub>3</sub> par litre dans l'eau mise dans l'autoclave.

40 Les billes employées sont les mêmes que celles des exemples

I, 3 et 4 et séchées à 100°C. Les résultats obtenus pour un traitement de 3 heures à 40 bars sont consignés dans le tableau 5 suivant :

Tableau 5

5	Teneur en NH <sub>3</sub> de l'eau de l'autoclave g/l	V cm <sup>3</sup> /g	Ø <sub>M</sub> Å	Répartition des pores en Å
	0,25	0,98	210	100 à 300
	25	0,80	720	350 à 1700

10 Cet exemple montre que l'évolution en phase liquide est également possible.

Exemple 6

Cet essai concerne des corps extrudés de 3 mm de diamètre et de 5 mm de hauteur obtenus à partir de microbilles d'hydrogel de silice. Ces extrudés séchés à 120°C ont un volume poreux de 1cm<sup>3</sup>/g et un diamètre moyen des pores de 125 angströms. Deux échantillons sont traités : le premier en phase vapeur et le deuxième en phase liquide, les deux pendant 3 heures à 40 bars avec une teneur en NH<sub>3</sub> de l'eau de l'autoclave de 50 g/l.

20 Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 6 suivant :

Tableau 6

25	Conditions de traitement	V cm <sup>3</sup> /g	Ø <sub>M</sub> Å	Répartition des pores en Å
	Phase vapeur	1,00	1030	800 à 1200
	Phase liquide	1,01	350	100 à 800

Cet exemple montre que l'évolution en phase liquide, bien qu'analogue à celle en phase vapeur, conduit à des diamètres moyens de pores et à des répartitions poreuses cependant différentes.

30 Les exemples précédents ne peuvent limiter l'invention aux gels de silice ; des corps de gels siliceux contenant d'autres oxydes ou hydroxydes peuvent également évoluer de façon analogue, la présence de ces autres oxydes n'empêchant pas l'évolution des caractéristiques de porosité du gel de silice ; de tels corps peuvent contenir notamment des oxydes ou hydroxydes de magnésium, d'aluminium et de zirconium et ont de nombreuses applications catalytiques.

R E V E N D I C A T I O N S

- 1) Procédés de fabrication de corps de gels siliceux à grands pores, de gammes de porosité et de volumes poreux diversifiés caractérisés en ce qu'on traite en autoclave en milieu à réaction ammoniacale, des corps de gels siliceux ayant un diamètre moyen des pores supérieur à 40 angströms, obtenus par séchage d'hydrogels siliceux à des températures au plus égales à 500°C;
- 5 2) Procédés selon la revendication I caractérisés en ce que le traitement en autoclave se fait en phase vapeur ;
- 10 3) Procédés selon la revendication I caractérisés en ce que le traitement se fait en phase liquide ;
- 4) Procédés selon la revendication I caractérisés en ce que le milieu à réaction ammoniacale est une solution d'ammoniac dans l'eau;
- 15 5) Procédés selon la revendication I caractérisés en ce que les hydrogels siliceux sont des hydrogels de silice ;
- 6) Procédés selon la revendication I caractérisés en ce que les hydrogels siliceux contiennent d'autres oxydes ou hydroxydes faisant partie de compositions de catalyseurs ;
- 7) Procédés selon la revendication I caractérisés en ce que les hydrogels siliceux sont sous forme de billes ;
- 20 8) Procédés selon la revendication I caractérisés en ce que les hydrogels siliceux sont des fragments concassés ;
- 9) Procédés selon la revendication I caractérisés en ce que les hydrogels siliceux sont des agglomérés par extrusion ou compres-
- 25 sion ;
- 10) Corps de gels siliceux caractérisés en ce qu'ils sont obtenus suivant une quelconque des revendications de 1) à 9) ;
- II) Applications des corps de gels siliceux obtenus suivant la revendication I), notamment à la catalyse et à la chromatographie.